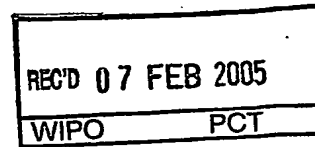


BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

15.01.05

**PRIORITY
DOCUMENT**SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 10 2004 003 732.9

Anmeldetag: 23. Januar 2004

Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft,
67056 Ludwigshafen/DE

Bezeichnung: 6-(2-Chlor-5-halogenphenyl)-Triazolopyrimidine,
Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Ver-
wendung zur Bekämpfung von Schadpilzen
sowie sie enthaltende Mittel

IPC: C 07 D, A 01 N

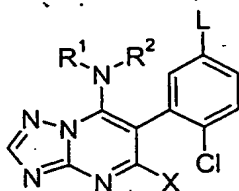
Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 03. Juni 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Wehner

Patentansprüche

1. Triazolopyrimidine der Formel I



5. in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

10 R^1, R^2 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl, C_1 - C_8 -Halogenalkyl, C_3 - C_8 -Cycloalkyl, C_3 - C_8 -Halogenocycloalkyl, C_2 - C_8 -Halogenalkenyl, C_3 - C_6 -Cycloalkenyl, C_3 - C_6 -Halogenocycloalkenyl, C_2 - C_8 -Alkinyl, C_2 - C_8 -Halogenalkinyl oder Phenyl, Naphthyl, oder ein fünf- oder sechsgliedriger gesättigter, partiell ungesättigter oder aromatischer Heterocyclus, enthaltend ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe O, N oder S,

15 R^1 und R^2 können auch zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, ein fünf- oder sechsgliedriges Heterocyclus oder Heteroaryl bilden, welches über N gebunden ist und ein bis drei weitere Heteroatome aus der Gruppe O, N und S als Ringglied enthalten und/oder einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe Halogen, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Halogenalkyl, C_2 - C_6 -Alkenyl, C_2 - C_6 -Halogenalkenyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Halogenalkoxy, C_3 - C_6 -Alkenyloxy, C_3 - C_6 -Halogenalkenyloxy, (exo)- C_1 - C_6 -Alkylen und Oxy- C_1 - C_3 -alkylenoxy tragen kann;

20 R^1 und/oder R^2 können eine bis vier gleiche oder verschiedene Gruppen R^a tragen:

25 R^a Halogen, Cyano, Nitro, Hydroxy, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Halogenalkyl, C_1 - C_6 -Alkylcarbonyl, C_3 - C_6 -Cycloalkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Halogenalkoxy, C_1 - C_6 -Alkoxycarbonyl, C_1 - C_6 -Alkylthio, C_1 - C_6 -Alkylamino, Di- C_1 - C_6 -alkylamino, C_2 - C_8 -Alkenyl, C_2 - C_8 -Halogenalkenyl, C_3 - C_8 -Cycloalkenyl, C_2 - C_6 -Alkenyloxy, C_3 - C_6 -Halogenalkenyloxy, C_2 - C_6 -Alkinyl, C_2 - C_6 -Halogenalkinyl, C_3 - C_6 -Alkinyloxy, C_3 - C_6 -Halogenalkinyloxy, C_3 - C_6 -Cycloalkoxy, C_3 - C_6 -Cycloalkenyloxy, Oxy- C_1 - C_3 -alkylenoxy, Phenyl, Naphthyl, fünf- bis zehngliedriger gesättigter, partiell ungesättigter oder aromatischer Heterocyclus, enthaltend ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe O, N oder S,

30

35

wobei diese aliphatischen, alicyclischen oder aromatischen Gruppen ihrerseits partiell oder vollständig halogeniert sein oder eine bis drei Gruppen R^b tragen können:

5

R^b Halogen, Cyano, Nitro, Hydroxy, Mercapto, Amino, Carboxyl, Aminocarbonyl, Aminothiocarbonyl, Alkyl, Haloalkyl, Alkenyl, Alkenyloxy, Alkinyloxy, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio, Alkylamino, Dialkylamino, Formyl, Alkylcarbonyl, Alkylsulfonyl, Alkylsulfoxyl, Alkoxycarbonyl, Alkylcarbonyloxy, Alkylaminocarbonyl, Dialkylaminocarbonyl, Alkylaminothiocarbonyl, Dialkylaminothiocarbonyl, wobei die Alkylgruppen in diesen Resten 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthalten und die genannten Alkenyl- oder Alkinylgruppen in diesen Resten 2 bis 8 Kohlenstoffatome enthalten;

10

15

und/oder einen bis drei der folgenden Reste:

20

Cycloalkyl, Cycloalkoxy, Heterocyclyl, Heterocyclioxy, wobei die cyclischen Systeme 3 bis 10 Ringglieder enthalten; Aryl, Aryloxy, Arylthio, Aryl- C_1 - C_6 -alkoxy, Aryl- C_1 - C_6 -alkyl, Hetaryl, Hetaryloxy, Hetarylthio, wobei die Arylreste vorzugsweise 6 bis 10 Ringglieder, die Hetarylreste 5 oder 6 Ringglieder enthalten, wobei die cyclischen Systeme partiell oder vollständig halogeniert oder durch Alkyl- oder Haloalkylgruppen substituiert sein können.

25

L Fluor, Chlor oder Brom; und

30

X Halogen, Cyano, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Haloalkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy oder C_1 - C_2 -Haloalkoxy.

35

2. Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1, der L Fluor bedeutet.

3. Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1, der L Chlor bedeutet.

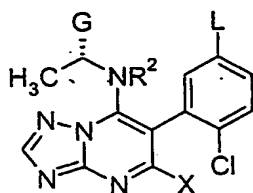
4. Verbindungen der Formel I gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, in der R^1 nicht Wasserstoff bedeutet.

40

5. Verbindungen der Formel I gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, in der X Chlor bedeutet.

3

6. Verbindungen der Formel I.1:

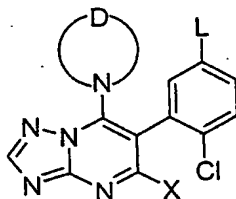


I.1

in der

G C₂-C₆-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxymethyl oder C₃-C₆-Cycloalkyl;R² Wasserstoff oder Methyl; undX Chlor, Methyl, Cyano, Methoxy oder Ethoxy bedeuten
und L gemäß Ansprüchen 1 bis 3 definiert ist.

7. Verbindungen der Formel I.2:

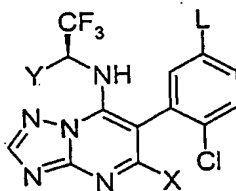


I.2

in der

D zusammen mit dem Stickstoffatom ein fünf- oder sechsgliedriges Hetero-
cyclyl oder Heteroaryl bildet, welches über N gebunden ist und ein weiteres
Heteroatom aus der Gruppe O, N und S als Ringglied enthalten und/oder
einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe Halogen, C₁-C₄-Alkyl,
C₁-C₄-Alkoxy und C₁-C₂-Halogenalkyl tragen kann;X Chlor, Methyl, Cyano, Methoxy oder Ethoxy bedeuten.
und L gemäß Ansprüchen 1 bis 3 definiert ist.

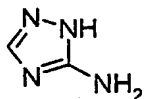
8. Verbindungen der Formel I.3:



I.3

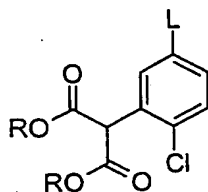
in der Y für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl;X für Chlor, Methyl, Cyano, Methoxy oder Ethoxy steht und L gemäß Ansprüchen
1 bis 3 definiert ist.9. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1, in
der X für Halogen, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₂-Halogenalkoxy
steht, durch Umsetzung von 5-Aminotriazol der Formel II

4



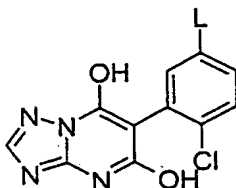
II

mit Phenymalonaten der Formel III



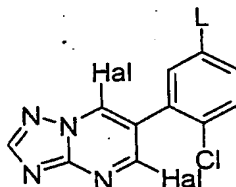
III

in der R für Alkyl steht, zu Dihydroxytriazolopyrimidinen der Formel IV,



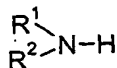
IV

Halogenierung zu den Dihalogenverbindungen der Formel V,



V

und Umsetzung von V mit Aminen der Formel VI



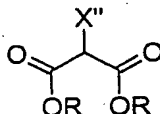
VI

zu Verbindungen der Formel I, in der X für Halogen steht, gewünschtenfalls zu Herstellung von Verbindungen I, in denen X für Cyano, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₂-Halogenalkoxy steht, Umsetzung von Verbindungen I, in denen X Halogen bedeutet, mit Verbindungen der Formel VII,



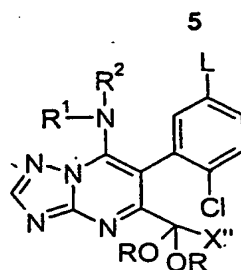
VII

die je nach der einzuführenden Gruppe X' ein anorganisches Cyanid, ein Alkoxy-lat oder ein Halogenalkoxylat darstellen und in der M für ein Ammonium-, Tetraalkylammonium-, Alkali- oder Erdalkalimetallkation steht und gewünschtenfalls, zur Herstellung von Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1, in der X für Alkyl steht, durch Umsetzung der Verbindungen I, in denen X für Halogen steht, mit Malonaten der Formel VIII,



VIII

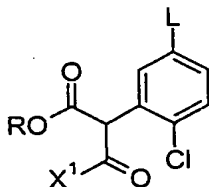
in der X'' Wasserstoff oder C₁-C₃-Alkyl und R C₁-C₄-Alkyl bedeuten, zu Verbindungen der Formel IX



IX

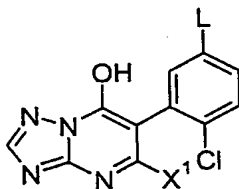
und Decarboxylierung zu Verbindungen I, in denen X für Alkyl steht.

- 5 10. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1, in der X für C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl steht, durch Umsetzung von 5-Aminotriazol der Formel II gemäß Anspruch 2 mit Ketoestern der Formel IIIa,



IIIa

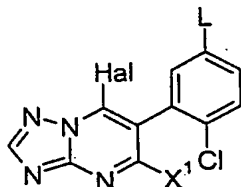
in der X¹ für C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl und R für C₁-C₄-Alkyl steht, zu 5-Alkyl-7-hydroxy-6-phenyltriazolopyrimidinen der Formel IVa



IVa

10

Halogenierung von IVa zu 7-Halogenotriazolopyrimidinen der Formel Va



Va

und Umsetzung von Va mit Aminen der Formel VI gemäß Anspruch 2 zu Verbindungen I.

15

11. Verbindungen der Formeln IV, IVa, V und Va gemäß Ansprüchen 9 und 10.
12. Fungizides Mittel, enthaltend einen festen oder flüssigen Träger und eine Verbindung der Formel I gemäß Ansprüchen 1 bis 5.
- 20 13. Saatgut, enthaltend 1 bis 1000 g einer Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 pro 100 kg.

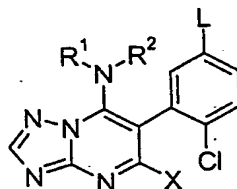
14. Verfahren zur Bekämpfung von pflanzenpathogenen Schadpilzen, dadurch gekennzeichnet, dass man die Pilze, oder die vor Pilzbefall zu schützenden Materialien, Pflanzen, den Boden oder Saatgüter mit einer wirksamen Menge einer Verbindung der Formel I gemäß Ansprüchen 1 bis 5 behandelt.

6-(2-Chlor-5-halogenphenyl)-Triazolopyrimidine, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Bekämpfung von Schadpilzen sowie sie enthaltende Mittel

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft substituierte Triazolopyrimidine der Formel I



in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

10

R¹, R² unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Halogenalkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₃-C₈-Halogenocycloalkyl, C₂-C₈-Alkenyl, C₂-C₈-Halogenalkenyl, C₃-C₆-Cycloalkenyl, C₃-C₆-Halogenocycloalkenyl, C₂-C₈-Alkinyl, C₂-C₈-Halogenalkinyl oder Phenyl, Naphthyl, oder ein fünf- oder sechsgliedriger gesättigter, partiell ungesättigter oder aromatischer Heterocyclus, enthaltend ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe O, N oder S,

15

20

R¹ und R² können auch zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, ein fünf- oder sechsgliedriges Heterocyclus oder Heteroaryl bilden, welches über N gebunden ist und ein bis drei weitere Heteroatome aus der Gruppe O, N und S als Ringglied enthalten und/oder einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Halogenalkenyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₃-C₆-Alkenyloxy, C₃-C₆-Halogenalkenyloxy, C₁-C₆-Alkylen und Oxy-C₁-C₃-alkylenoxy tragen kann;

25

R¹ und/oder R² können eine bis vier gleiche oder verschiedene Gruppen R^a tragen:

30

R^a Halogen, Cyano, Nitro, Hydroxy, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkylcarbonyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Alkoxycarbonyl, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylamino, Di-C₁-C₆-alkylamino, C₂-C₈-Alkenyl, C₂-C₈-Halogenalkenyl, C₃-C₈-Cycloalkenyl, C₂-C₆-Alkenyloxy, C₃-C₆-Halogenalkenyloxy, C₂-C₆-Alkinyl, C₂-C₆-Halogenalkinyl, C₃-C₆-Alkinyloxy, C₃-C₆-Halogenalkinyloxy, C₃-C₆-Cycloalkoxy, C₃-C₆-Cycloalkenyloxy, C₁-C₃-Oxyalkylenoxy, Phenyl, Naphthyl, fünf- bis zehngliedriger gesättigter, partiell ungesättigter oder aromatischer Heterocyclus, enthaltend ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe O, N oder S,

35

wobei diese aliphatischen, alicyclischen oder aromatischen Gruppen ihrerseits partiell oder vollständig halogeniert sein oder eine bis drei Gruppen R^b tragen können:

5 R^b Halogen, Cyano, Nitro, Hydroxy, Mercapto, Amino, Carboxyl, Amino-carbonyl, Aminothiocarbonyl, Alkyl, Haloalkyl, Alkenyl, Alkenyloxy, Alkinyloxy, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio, Alkylamino, Dialkylamino, Formyl, Alkylcarbonyl, Alkylsulfonyl, Alkylsulfoxyl, Alkoxy-carbonyl, Alkylcarbonyloxy, Alkylaminocarbonyl, Dialkylaminocarbonyl, Alkylaminothiocarbonyl, Dialkylaminothiocarbonyl, wobei die Alkylgruppen in diesen Resten 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthalten und die genannten Alkenyl- oder Alkinylgruppen in diesen Resten 2 bis 8 Kohlenstoffatome enthalten;

15 und/oder einen bis drei der folgenden Reste:

20 Cycloalkyl, Cycloalkoxy, Heterocyclyl, Heterocyclyloxy, wobei die cyclischen Systeme 3 bis 10 Ringglieder enthalten; Aryl, Aryloxy, Arylthio, Aryl-C₁-C₆-alkoxy, Aryl-C₁-C₆-alkyl, Hetaryl, Hetaryloxy, Hetarylthio, wobei die Arylreste vorzugsweise 6 bis 10 Ringglieder, die Hetarylreste 5 oder 6 Ringglieder enthalten, wobei die cyclischen Systeme partiell oder vollständig halogeniert oder durch Alkyl- oder Haloalkylgruppen substituiert sein können;

25 L Fluor, Chlor oder Brom; und

X Halogen, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₂-Halogenalkoxy.

30 Außerdem betrifft die Erfindung Verfahren und Zwischenprodukte zur Herstellung dieser Verbindungen, sie enthaltende Mittel sowie ihre Verwendung zur Bekämpfung von pflanzenpathogenen Schadpilzen.

35 Aus EP-A 71 792, EP-A 550 113 sind 5-Chlor-6-phenyl-7-amino-triazolopyrimidine allgemein bekannt. In EP-A 550 113, FR-A 27 84 991, US 5 994 360, WO 98/46608, JP-A 2002/308 879, WO 02/38565, WO 02/083677, WO 02/088125, WO 02/088126 und WO 02/088127 werden 6-(2-Cl-Phenyl)-Triazolopyrimidine allgemein vorgeschlagen, deren 6-Phenylgruppe eine weitere Halogensubstitution aufweist. Diese Verbindungen sind zur Bekämpfung von Schadpilzen bekannt.

40

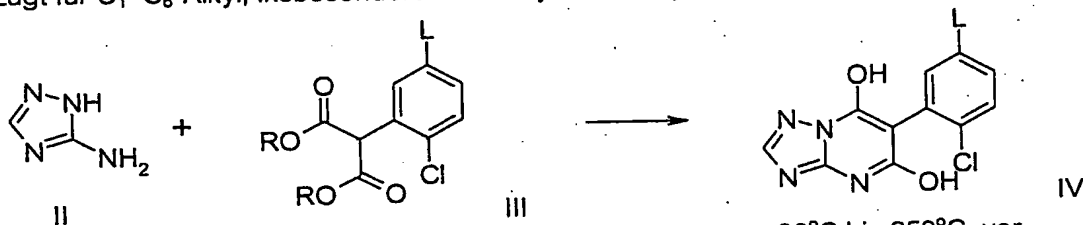
Die erfindungsgemäßen Verbindungen unterscheiden sich von den in den vorgenannten Schriften beschriebenen durch die 2,5-Disubstitution des 6-Phenylringses.

Die Wirkung der bekannten Verbindungen ist in vielen Fällen nicht zufriedenstellend.

- 5 Davon ausgehend, liegt der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, Verbindungen mit verbesserter Wirkung und/oder verbreitertem Wirkungsspektrum bereitzustellen.

- 10 Demgemäß wurden die eingangs definierten Verbindungen gefunden. Des weiteren wurden Verfahren und Zwischenprodukte zu ihrer Herstellung, sie enthaltende Mittel sowie Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen unter Verwendung der Verbindungen I gefunden.

- 15 Die erfindungsgemäßen Verbindungen können auf verschiedenen Wegen erhalten werden. Vorteilhaft werden sie durch Umsetzung von 5-Aminotriazol der Formel II mit entsprechend substituierten Phenylmalonaten der Formel III, in der R für Alkyl, bevorzugt für C₁-C₆-Alkyl, insbesondere für Methyl oder Ethyl steht, dargestellt.



- 20 Diese Umsetzung erfolgt üblicherweise bei Temperaturen von 80°C bis 250°C, vorzugsweise 120°C bis 180°C, ohne Solvens oder in einem inerten organischen Lösungsmittel in Gegenwart einer Base [vgl. EP-A 770 615] oder in Gegenwart von Essigsäure unter den aus Adv. Het. Chem. Bd. 57, S. 81ff. (1993) bekannten Bedingungen.

- 25 Geeignete Lösungsmittel sind aliphatische Kohlenwasserstoffe, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol, o-, m- und p-Xylol, halogenierte Kohlenwasserstoffe, Ether, Nitrile, Ketone, Alkohole, sowie N-Methylpyrrolidon, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid und Dimethylacetamid. Besonders bevorzugt wird die Umsetzung ohne Lösungsmittel oder in Chlorbenzol, Xylol, Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon durchgeführt. Es
30 können auch Gemische der genannten Lösungsmittel verwendet werden.

- Als Basen kommen allgemein anorganische Verbindungen wie Alkalimetall- und Erdalkalimetallhydroxide, Alkalimetall- und Erdalkalimetalloxide, Alkalimetall- und Erdalkalimetallhydride, Alkalimetallamide, Alkalimetall- und Erdalkalimetallcarbonate sowie Al-
35 kalimetallhydrogencarbonate, metallorganische Verbindungen, insbesondere Alkalime-

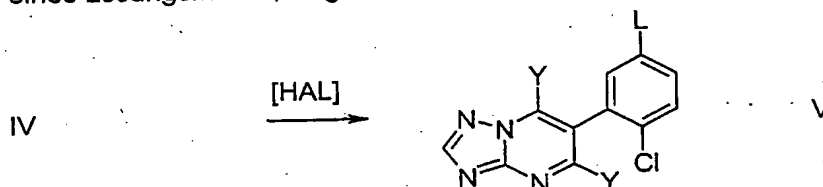
tallalkyle, Alkylmagnesiumhalogenide sowie Alkalimetall- und Erdalkalimetallalkoholate und Dimethoxymagnesium, außerdem organische Basen, z.B. tertiäre Amine wie Trimethylamin, Triethylamin, Tri-isopropylethylamin, Tributylamin und N-Methylpiperidin, N-Methylmorpholin, Pyridin, substituierte Pyridine wie Collidin, Lutidin und 4-Dimethylaminopyridin sowie bicyclische Amine in Betracht. Besonders bevorzugt werden tertiäre Amine wie Tri-isopropylethylamin, Tributylamin, N-Methylmorpholin oder N-Methylpiperidin.

Die Basen werden im allgemeinen in katalytischen Mengen eingesetzt, sie können aber auch äquimolar, im Überschuss oder gegebenenfalls als Lösungsmittel verwendet werden.

Die Edukte werden im allgemeinen in äquimolaren Mengen miteinander umgesetzt. Es kann für die Ausbeute vorteilhaft sein, die Base und das Malonat III in einem Überschuss bezogen auf das Triazol einzusetzen.

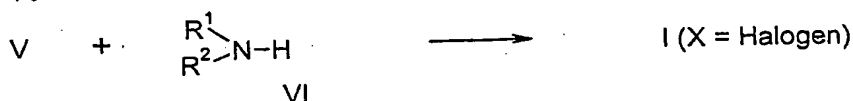
Phenylmalonate der Formel III werden vorteilhaft aus der Reaktion entsprechend substituierter Brombenzole mit Dialkylmalonaten unter Cu(I)-Katalyse erhalten [vgl. Chemistry Letters, S. 367-370, 1981; EP-A 10 02 788].

Die Dihydroxytriazolopyrimidine der Formel IV werden unter den aus WO-A 94/20501 bekannten Bedingungen in die Dihalogenpyrimidine der Formel V überführt, in der Y ein Halogenatom, bevorzugt ein Brom oder ein Chloratom, insbesondere ein Chloratom bedeutet. Als Halogenierungsmittel [HAL] wird vorteilhaft ein Chlorierungsmittel oder ein Bromierungsmittel, wie Phosphoroxybromid oder Phosphoroxychlorid, ggf. in Anwesenheit eines Lösungsmittels, eingesetzt.



Diese Umsetzung wird üblicherweise bei 0°C bis 150°C, bevorzugt bei 80°C bis 125°C, durchgeführt [vgl. EP-A 770 615].

Dihalogenyrimidine der Formel V werden mit Aminen der Formel VI,

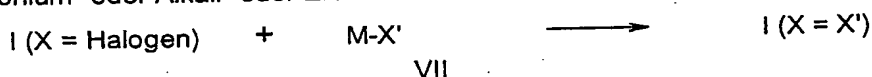


in der R¹ und R² wie in Formel I definiert sind, zu Verbindungen der Formel I, in der X für Halogen steht, weiter umgesetzt.

Diese Umsetzung wird vorteilhaft bei 0°C bis 70°C, bevorzugt 10°C bis 35°C durchgeführt, vorzugsweise in Anwesenheit eines inerten Lösungsmittels, wie Ether, z. B. Dioxan, Diethylether oder insbesondere Tetrahydrofuran, halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Dichlormethan und aromatische Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Toluol [vgl. WO-A 98/46608].

Die Verwendung einer Base, wie tertiäre Amine, beispielsweise Triethylamin oder anorganische Amine, wie Kaliumcarbonat ist bevorzugt; auch überschüssiges Amin der Formel VI kann als Base dienen.

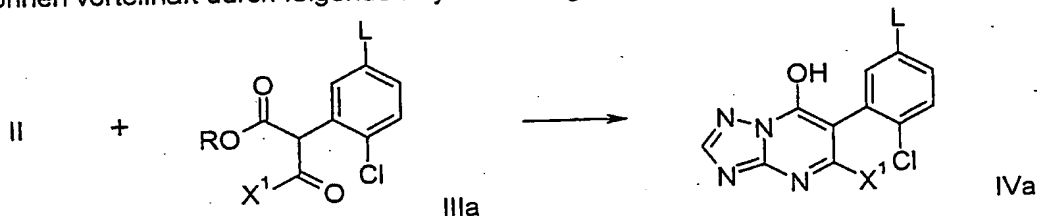
Verbindungen der Formel I, in der X Cyano, C₁-C₆-Alkoxy oder C₁-C₂-Halogenalkoxy bedeutet, können vorteilhaft aus der Umsetzung von Verbindungen I, in der X Halogen, bevorzugt Chlor bedeutet, mit Verbindungen M-X' (Formel VII) erhalten werden. Verbindungen VII stellen je nach der Bedeutung der einzuführenden Gruppe X' ein anorganisches Cyanid, ein Alkoxylat oder ein Halogenalkoxylat dar. Die Umsetzung erfolgt vorteilhaft in Anwesenheit eines inerten Lösungsmittels. Das Kation M in Formel VII hat geringe Bedeutung; aus praktischen Gründen sind üblicherweise Ammonium-, Tetraalkylammonium- oder Alkali- oder Erdalkalimetallsalze bevorzugt.



Üblicherweise liegt die Reaktionstemperatur bei 0 bis 120°C, bevorzugt bei 10 bis 40°C [vgl. J. Heterocycl. Chem., Bd.12, S. 861-863 (1975)].

Geeignete Lösungsmittel umfassen Ether, wie Dioxan, Diethylether und, bevorzugt Tetrahydrofuran, Alkohole, wie Methanol oder Ethanol, halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Dichlormethan und aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Toluol oder Acetonitril.

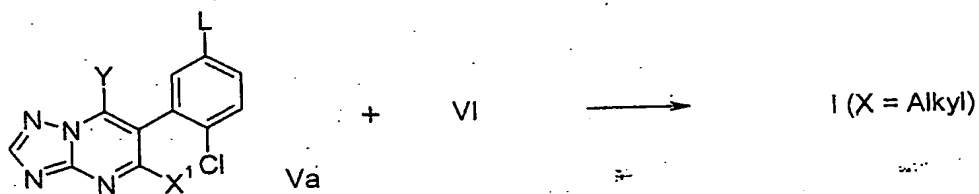
Verbindungen der Formel I, in denen X für C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl steht, können vorteilhaft durch folgenden Syntheseweg erhalten werden:



Ausgehend von den Ketoestern IIIa werden die 5-Alkyl-7-hydroxy-6-phenyltriazolopyrimidine IVa erhalten. In Formeln IIIa und IVa steht X¹ für C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl. Durch Verwendung der leicht zugänglichen 2-Phenylacetessigestern (IIIa mit X¹=CH₃) werden die 5-Methyl-7-hydroxy-6-phenyltriazolopyrimidine erhalten [vgl.

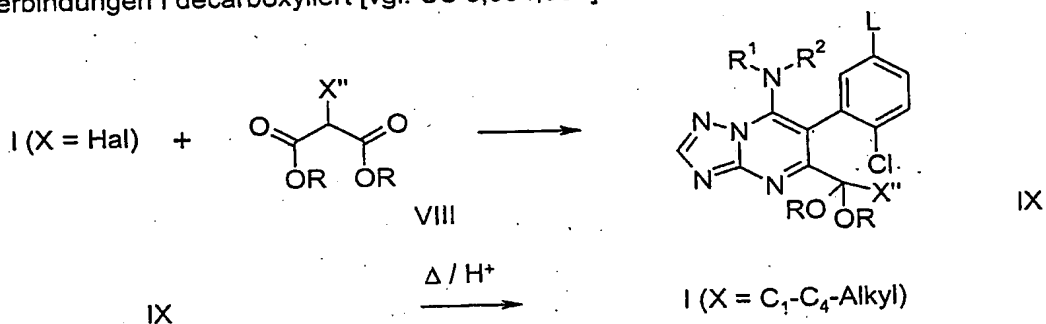
Chem. Pharm. Bull., 9, 801, (1961)]. Die Herstellung der Ausgangsverbindungen IIIa erfolgt vorteilhaft unter den aus EP-A 10 02 788 beschriebenen Bedingungen.

- Die so erhaltenen 5-Alkyl-7-hydroxy-6-phenyltriazolopyrimidine werden mit Halogenierungsmitteln [HAL] unter den weiter oben beschriebenen Bedingungen zu den 7-Halogenotriazolopyrimidinen der Formel Va umgesetzt, in der Y für ein Halogenatom steht. Bevorzugt werden Chlorierungs- oder Bromierungsmittel wie Phosphoroxybromid, Phosphoroxychlorid, Thionylchlorid, Thionylbromid oder Sulfurylchlorid eingesetzt. Die Umsetzung kann in Substanz oder in Gegenwart eines Lösungsmittels durchgeführt werden. Übliche Reaktionstemperaturen betragen von 0 bis 150°C oder vorzugsweise von 80 bis 125°C.



Die Umsetzung von Va mit Aminen VI erfolgt unter den weiter oben beschriebenen Bedingungen.

- Verbindungen der Formel I in der X C₁-C₄-Alkyl bedeutet, können alternativ auch aus Verbindungen I, in der X Halogen, insbesondere Chlor, bedeutet und Malonaten der Formel VIII hergestellt werden. In Formel VIII bedeuten X" Wasserstoff oder C₁-C₃-Alkyl und R C₁-C₄-Alkyl. Sie werden zu Verbindungen der Formel IX umgesetzt und zu Verbindungen I decarboxyliert [vgl. US 5,994,360].



- Die Malonate VIII sind in der Literatur bekannt [J. Am. Chem. Soc., Bd. 64, 2714 (1942); J. Org. Chem., Bd. 39, 2172 (1974); Helv. Chim. Acta, Bd. 61, 1565 (1978)] oder können gemäß der zitierten Literatur hergestellt werden.

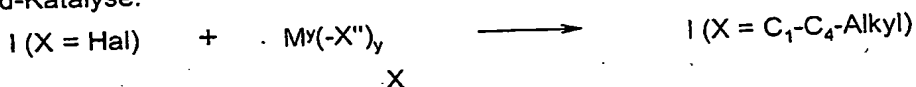
Die anschließende Verseifung des Esters IX erfolgt unter allgemein üblichen Bedingungen, in Abhängigkeit der verschiedenen Strukturelemente kann die alkalische oder

die saure Verseifung der Verbindungen IX vorteilhaft sein. Unter den Bedingungen der Esterverseifung kann die Decarboxylierung zu I bereits ganz oder teilweise erfolgen.

- 5 Die Decarboxylierung erfolgt üblicherweise bei Temperaturen von 20°C bis 180°C, vorzugsweise 50°C bis 120°C, in einem inerten Lösungsmittel, gegebenenfalls in Gegenwart einer Säure.

- 10 Geeignete Säuren sind Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Ameisensäure, Essigsäure, p-Toluolsulfonsäure. Geeignete Lösungsmittel sind Wasser, aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Cyclohexan und Petroether, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol, o-, m- und p-Xylol, halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid, Chloroform und Chlorbenzol, Ether wie Diethylether, Diisopropyl-
 15 ether, tert.-Butylmethylether, Dioxan, Anisol und Tetrahydrofuran, Nitrile wie Acetonitril und Propionitril, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Diethylketon und tert.-Butylmethylketon, Alkohole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol und tert.-Butanol, sowie Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid und Dimethylacetamid; besonders bevorzugt wird die Reaktion in Salzsäure oder Essigsäure durchgeführt. Es können auch Gemische der genannten Lösungsmittel verwendet werden.

- 20 Verbindungen der Formel I, in denen X für C₁-C₄-Alkyl steht, können auch durch Kuppelung von 5-Halogentriazolopyrimidinen der Formel I, in der X Halogen bedeutet, mit metallorganischen Reagenzien der Formel X erhalten werden. In einer Ausführungsform dieses Verfahrens erfolgt die Umsetzung unter Übergangsmetallkatalyse, wie Ni- oder Pd-Katalyse.



- 25 In Formel X steht M für ein Metallion der Wertigkeit Y, wie beispielsweise B, Zn oder Sn und X'' für C₁-C₃-Alkyl. Diese Reaktion kann beispielsweise analog folgender Methoden durchgeführt werden: J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1, 1187 (1994), ebenda 1, 2345 (1996); WO-A 99/41255; Aust. J. Chem., Bd. 43, 733 (1990); J. Org. Chem., Bd. 30 43, 358 (1978); J. Chem. Soc. Chem. Commun. 866 (1979); Tetrahedron Lett., Bd. 34, 8267 (1993); ebenda, Bd. 33, 413 (1992).

- 35 Die Reaktionsgemische werden in üblicher Weise aufgearbeitet, z.B. durch Mischen mit Wasser, Trennung der Phasen und gegebenenfalls chromatographische Reinigung der Rohprodukte. Die Zwischen- und Endprodukte fallen z.T. in Form farbloser oder schwach bräunlicher, zäher Öle an, die unter vermindertem Druck und bei mäßig erhöhter Temperatur von flüchtigen Anteilen befreit oder gereinigt werden. Sofern die

Zwischen- und Endprodukte als Feststoffe erhalten werden, kann die Reinigung auch durch Umkristallisieren oder Digerieren erfolgen.

- 5 Sofern einzelne Verbindungen I nicht auf den voranstehend beschriebenen Wegen zugänglich sind, können sie durch Derivatisierung anderer Verbindungen I hergestellt werden.

- 10 Sofern bei der Synthese Isomerengemische anfallen, ist im allgemeinen jedoch eine Trennung nicht unbedingt erforderlich, da sich die einzelnen Isomere teilweise während der Aufbereitung für die Anwendung oder bei der Anwendung (z.B. unter Licht-, Säure- oder Baseneinwirkung) ineinander umwandeln können. Entsprechende Umwandlungen können auch nach der Anwendung, beispielsweise bei der Behandlung von Pflanzen in der behandelten Pflanze oder im zu bekämpfenden Schadpflanz erfolgen.

- 15 Bei den in den vorstehenden Formeln angegebenen Definitionen der Symbole wurden Sammelbegriffe verwendet, die allgemein repräsentativ für die folgenden Substituenten stehen:

Halogen: Fluor, Chlor, Brom und Jod;

20

- Alkyl: gesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 4, 6 oder 8 Kohlenstoffatomen, z.B. C₁-C₆-Alkyl wie Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methyl-propyl, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 2,2-Di-methylpropyl, 1-Ethylpropyl, Hexyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl und 1-Ethyl-2-methylpropyl;

25

- 30 Halogenalkyl: geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 2, 4 oder 6 Kohlenstoffatomen (wie vorstehend genannt), wobei in diesen Gruppen teilweise oder vollständig die Wasserstoffatome durch Halogenatome wie vorstehend genannt ersetzt sein können: insbesondere C₁-C₂-Halogenalkyl wie Chlormethyl, Brommethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlorfluormethyl, Dichlorfluormethyl, Chlordifluormethyl, 1-Chlorethyl, 1-Bromethyl, 1-Fluorethyl, 2-Fluorethyl, 2,2-Difluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 2-Chlor-2-fluorethyl, 2-Chlor-2,2-difluorethyl, 2,2-Dichlor-2-fluorethyl, 2,2,2-Trichlorethyl, Pentafluorethyl oder 1,1,1-Trifluorprop-2-yl;

35

- 40 Alkenyl: ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 4, 6 oder 8 Kohlenstoffatomen und einer oder zwei Doppelbindungen in beliebiger Positi-

- on, z.B. C_2-C_6 -Alkenyl wie Ethenyl, 1-Propenyl, 2-Propenyl, 1-Methylethenyl, 1-Butenyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl, 1-Methyl-1-propenyl, 2-Methyl-1-propenyl, 1-Methyl-2-propenyl, 2-Methyl-2-propenyl, 1-Pentenyl, 2-Pentenyl, 3-Pentenyl, 4-Pentenyl, 1-Methyl-1-butenyl, 2-Methyl-1-butenyl, 3-Methyl-1-butenyl, 1-Methyl-2-butenyl, 2-Methyl-2-butenyl, 3-Methyl-2-butenyl, 1-Methyl-3-butenyl, 2-Methyl-3-butenyl, 3-Methyl-3-butenyl, 1,1-Dimethyl-2-propenyl, 1,2-Dimethyl-1-propenyl, 1,2-Dimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-1-propenyl, 1-Ethyl-2-propenyl, 1-Hexenyl, 2-Hexenyl, 3-Hexenyl, 4-Hexenyl, 5-Hexenyl, 1-Methyl-1-pentenyl, 2-Methyl-1-pentenyl, 3-Methyl-1-pentenyl, 4-Methyl-1-pentenyl, 1-Methyl-2-pentenyl, 2-Methyl-2-pentenyl, 3-Methyl-2-pentenyl, 4-Methyl-2-pentenyl, 1-Methyl-3-pentenyl, 2-Methyl-3-pentenyl, 3-Methyl-3-pentenyl, 4-Methyl-3-pentenyl, 1-Methyl-4-pentenyl, 2-Methyl-4-pentenyl, 3-Methyl-4-pentenyl, 4-Methyl-4-pentenyl, 1,1-Dimethyl-2-butenyl, 1,1-Dimethyl-3-butenyl, 1,2-Dimethyl-1-butenyl, 1,2-Dimethyl-2-butenyl, 1,2-Dimethyl-3-butenyl, 1,3-Dimethyl-1-butenyl, 1,3-Dimethyl-2-butenyl, 1,3-Dimethyl-3-butenyl, 2,2-Dimethyl-3-butenyl, 2,3-Dimethyl-1-butenyl, 2,3-Dimethyl-2-butenyl, 2,3-Dimethyl-3-butenyl, 3,3-Dimethyl-1-butenyl, 3,3-Dimethyl-2-butenyl, 1-Ethyl-1-butenyl, 1-Ethyl-2-butenyl, 1-Ethyl-3-butenyl, 2-Ethyl-1-butenyl, 2-Ethyl-2-butenyl, 2-Ethyl-3-butenyl, 1,1,2-Trimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-1-methyl-2-propenyl, 1-Ethyl-2-methyl-1-propenyl und 1-Ethyl-2-methyl-2-propenyl;
- 20 Halogenalkenyl: ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und einer oder zwei Doppelbindungen in beliebiger Position (wie vorstehend genannt), wobei in diesen Gruppen die Wasserstoffatome teilweise oder vollständig gegen Halogenatome wie vorstehend genannt, insbesondere Fluor, Chlor und Brom, ersetzt sein können;
- 25 Alkynyl: geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffgruppen mit 2 bis 4, 6 oder 8 Kohlenstoffatomen und einer oder zwei Dreifachbindungen in beliebiger Position, z.B. C_2-C_6 -Alkynyl wie Ethinyl, 1-Propinyl, 2-Propinyl, 1-Butinyl, 2-Butinyl, 3-Butinyl, 1-Methyl-2-propinyl, 1-Pentinyl, 2-Pentinyl, 3-Pentinyl, 4-Pentinyl, 1-Methyl-2-butinyl, 1-Methyl-3-butinyl, 2-Methyl-3-butinyl, 3-Methyl-1-butinyl, 1,1-Dimethyl-2-propinyl, 1-Ethyl-2-propinyl, 1-Hexinyl, 2-Hexinyl, 3-Hexinyl, 4-Hexinyl, 5-Hexinyl, 1-Methyl-2-pentinyl, 1-Methyl-3-pentinyl, 1-Methyl-4-pentinyl, 2-Methyl-3-pentinyl, 2-Methyl-4-pentinyl, 3-Methyl-1-pentinyl, 3-Methyl-4-pentinyl, 4-Methyl-1-pentinyl, 4-Methyl-2-pentinyl, 1,1-Dimethyl-2-butinyl, 1,1-Dimethyl-3-butinyl, 1,2-Dimethyl-3-butinyl, 2,2-Dimethyl-3-butinyl, 3,3-Dimethyl-1-butinyl, 1-Ethyl-2-butinyl, 1-Ethyl-3-butinyl, 2-Ethyl-3-butinyl und 1-Ethyl-1-methyl-2-propinyl;
- 35 Cycloalkyl: mono- oder bicyclische, gesättigte Kohlenwasserstoffgruppen mit 3 bis 6 oder 8 Kohlenstoffringgliedern, z.B. C_3-C_8 -Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl und Cyclooctyl;
- 40

fünf- bis zehngliedriger gesättigter, partiell ungesättigter oder aromatischer Heterocyc-
lus, enthaltend ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe O, N oder S:

- 5 - 5- oder 6-gliedriges Heterocyclyl, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome und/oder ein Sauerstoff- oder Schwefelatom oder ein oder zwei Sauerstoff- und/oder Schwefelatome, z.B. 2-Tetrahydrofuranyl, 3-Tetrahydrofuranyl, 2-Tetrahydrothienyl, 3-Tetrahydrothienyl, 2-Pyrrolidinyl, 3-Pyrrolidinyl, 3-Isoxazolidinyl, 4-Isoxazolidinyl, 5-Isoxazolidinyl, 3-Isotiazolidinyl, 4-Isotiazolidinyl, 5-Isotiazolidinyl, 3-Pyrazolidinyl, 10 4-Pyrazolidinyl, 5-Pyrazolidinyl, 2-Oxazolidinyl, 4-Oxazolidinyl, 5-Oxazolidinyl, 2-Thiazolidinyl, 4-Thiazolidinyl, 5-Thiazolidinyl, 2-Imidazolidinyl, 4-Imidazolidinyl, 2-Pyrrolin-2-yl, 2-Pyrrolin-3-yl, 3-Pyrrolin-2-yl, 3-Pyrrolin-3-yl, 2-Piperidinyl, 3-Piperidinyl, 4-Piperidinyl, 1,3-Dioxan-5-yl, 2-Tetrahydropyranyl, 4-Tetrahydropyranyl, 2-Tetrahydrothienyl, 3-Hexahydropyridazinyl, 4-Hexahydropyridazinyl, 2-Hexahydropyrimidinyl, 15 4-Hexahydropyrimidinyl, 5-Hexahydropyrimidinyl und 2-Piperazinyl;
- 5-gliedriges Heteroaryl, enthaltend ein bis vier Stickstoffatome oder ein bis drei Stickstoffatome und ein Schwefel- oder Sauerstoffatom: 5-Ring Heteroarylgruppen, welche neben Kohlenstoffatomen ein bis vier Stickstoffatome oder ein bis drei Stickstoffatome und ein Schwefel- oder Sauerstoffatom als Ringglieder enthalten können, 20 z.B. 2-Furyl, 3-Furyl, 2-Thienyl, 3-Thienyl, 2-Pyrrolyl, 3-Pyrrolyl, 3-Pyrazolyl, 4-Pyrazolyl, 5-Pyrazolyl, 2-Oxazolyl, 4-Oxazolyl, 5-Oxazolyl, 2-Thiazolyl, 4-Thiazolyl, 5-Thiazolyl, 2-Imidazolyl, 4-Imidazolyl, und 1,3,4-Triazol-2-yl;
- 25 - 6-gliedriges Heteroaryl, enthaltend ein bis drei bzw. ein bis vier Stickstoffatome: 6-Ring Heteroarylgruppen, welche neben Kohlenstoffatomen ein bis drei bzw. ein bis vier Stickstoffatome als Ringglieder enthalten können, z.B. 2-Pyridinyl, 3-Pyridinyl, 4-Pyridinyl, 3-Pyridazinyl, 4-Pyridazinyl, 2-Pyrimidinyl, 4-Pyrimidinyl, 5-Pyrimidinyl und 2-Pyrazinyl;
- 30 Alkylen: divalente unverzweigte Ketten aus 3 bis 5 CH₂-Gruppen, z.B. CH₂, CH₂CH₂, CH₂CH₂CH₂, CH₂CH₂CH₂CH₂ und CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂;
- Oxyalkylen: divalente unverzweigte Ketten aus 2 bis 4 CH₂-Gruppen, wobei eine Valenz über ein Sauerstoffatom an das Gerüst gebunden ist, z.B. OCH₂CH₂, 35 OCH₂CH₂CH₂ und OCH₂CH₂CH₂CH₂;
- Oxyalkylenoxy: divalente unverzweigte Ketten aus 1 bis 3 CH₂-Gruppen, wobei beide Valenzen über ein Sauerstoffatom an das Gerüst gebunden ist, z.B. OCH₂O, 40 OCH₂CH₂O und OCH₂CH₂CH₂O;

In dem Umfang der vorliegenden Erfindung sind die (R)- und (S)-Isomere und die Raze-mate von Verbindungen der Formel I eingeschlossen, die chirale Zentren aufweisen.

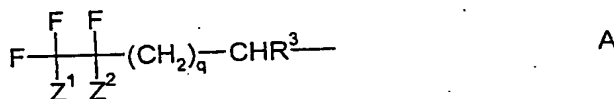
- 5 Die besonders bevorzugten Ausführungsformen der Zwischenprodukte in Bezug auf die Variablen entsprechen denen der Gruppen L der Formel I.

- 10 Im Hinblick auf ihre bestimmungsgemäße Verwendung der Triazolopyrimidine der Formel I sind die folgenden Bedeutungen der Substituenten, und zwar jeweils für sich allein oder in Kombination, besonders bevorzugt:

Verbindungen der Formel I werden bevorzugt, in denen R¹ nicht Wasserstoff bedeutet.

- 15 Verbindungen I werden besonders bevorzugt, in denen R¹ für C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkynyl oder C₁-C₈-Halogenalkyl steht.

Verbindungen I sind bevorzugt, in denen R¹ für eine Gruppe A steht:



worin

20

- Z¹ Wasserstoff, Fluor oder C₁-C₆-Fluoroalkyl,
Z² Wasserstoff oder Fluor, oder
Z¹ und Z² bilden gemeinsam eine Doppelbindung;

q 0 oder 1 ist; und

- 25 R³ Wasserstoff oder Methyl bedeuten.

Außerdem werden Verbindungen I bevorzugt, in denen R¹ für C₃-C₆-Cycloalkyl steht, welches durch C₁-C₄-Alkyl substituiert sein kann.

- 30 Insbesondere werden Verbindungen I bevorzugt, in denen R² Wasserstoff bedeutet.

Gleichermaßen bevorzugt sind Verbindungen I, in denen R² für Methyl oder Ethyl steht.

- 35 Sofern R¹ und/oder R² Halogenalkyl oder Halogenalkenylgruppen mit Chiralitätszentrum beinhalten, sind für diese Gruppen die (S)- Isomere bevorzugt. Im Fall halogenfreier Alkyl oder Alkenylgruppen mit Chiralitätszentrum in R¹ oder R² sind die (R)-konfigurierten Isomere bevorzugt.

12

- Weiterhin werden Verbindungen I bevorzugt, in denen R^1 und R^2 zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Piperidinyl-, Morpholinyl- oder Thiomorpholinylring bilden, insbesondere einen Piperidinylring, der ggf. durch eine bis drei Gruppen Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Halogenalkyl substituiert ist. Besonders bevorzugt sind die Verbindungen, in denen R^1 und R^2 zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen 4-Methylpiperidinring bilden.

- Ein weiterer bevorzugter Gegenstand der Erfindung sind Verbindungen I, in denen R^1 und R^2 zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Pyrazolring bilden, der ggf. durch eine oder zwei Gruppen Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Halogenalkyl, insbesondere durch 3,5-Dimethyl oder 3,5-Di-(trifluormethyl) substituiert ist.

- Daneben sind auch Verbindungen der Formel I besonders bevorzugt, in denen R^1 $CH(CH_3)-CH_2CH_3$, $CH(CH_3)-CH(CH_3)_2$, $CH(CH_3)-C(CH_3)_3$, $CH(CH_3)-CF_3$, $CH_2C(CH_3)=CH_2$, $CH_2CH=CH_2$, Cyclopentyl oder Cyclohexyl; R^2 Wasserstoff oder Methyl; oder R^1 und R^2 gemeinsam $-(CH_2)_2CH(CH_3)(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_2CH(CF_3)(CH_2)_2-$ oder $-(CH_2)_2O(CH_2)_2-$ bedeuten.

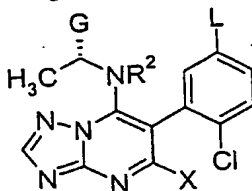
- Verbindungen I werden bevorzugt, in denen X Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, Cyano oder C_1 - C_4 -Alkoxy, wie Chlor, Methyl, Cyano, Methoxy oder Ethoxy, besonders Chlor oder Methyl, insbesondere Chlor bedeutet.

- Ein bevorzugter Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Verbindungen I, in denen L Chlor bedeutet.

Ein weiterer bevorzugter Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Verbindungen I, in denen L Fluor bedeutet.

- Ein weiterer bevorzugter Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Verbindungen I, in denen L Brom bedeutet.

Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung betrifft Verbindungen der Formel I.1:



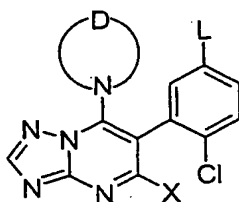
I.1

- 35 in der

13

- G C₂-C₆-Alkyl, insbesondere Ethyl, n- und i-Propyl, n-, sek-, tert- Butyl, und C₁-C₄-Alkoxymethyl, insbesondere Ethoxymethyl, oder C₃-C₆-Cycloalkyl, insbesondere Cyclopentyl oder Cyclohexyl;
- R² Wasserstoff oder Methyl; und
- 5 X Chlor, Methyl, Cyano, Methoxy oder Ethoxy bedeuten.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung betrifft Verbindungen, in denen R¹ und R² zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, ein fünf- oder sechsgliedriges Heterocyclyl oder Heteroaryl bilden, welches über N gebunden ist und ein weiteres Heteroatom aus der Gruppe O, N und S als Ringglied enthalten und/oder einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Halogenalkenyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₃-C₆-Alkenyloxy, C₃-C₆-Halogenalkenyloxy, C₁-C₆-Alkylen und Oxy-C₁-C₃-alkylenoxy tragen kann. Diese Verbindungen entsprechen insbesondere Formel I.2,



I.2

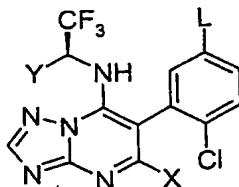
15

in der

- D zusammen mit dem Stickstoffatom ein fünf- oder sechsgliedriges Heterocyclyl oder Heteroaryl bildet, welches über N gebunden ist und ein weiteres Heteroatom aus der Gruppe O, N und S als Ringglied enthalten und/oder einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy und C₁-C₂-Halogenalkyl tragen kann; und
- 20 X Chlor, Methyl, Cyano, Methoxy oder Ethoxy bedeuten.

25

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung betrifft Verbindungen der Formel I.3.



I.3

in der Y für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl, insbesondere für Methyl und Ethyl, und X für Chlor, Methyl, Cyano, Methoxy oder Ethoxy steht.

30

Insbesondere sind im Hinblick auf ihre Verwendung die in den folgenden Tabellen zusammengestellten Verbindungen I bevorzugt. Die in den Tabellen für einen Substituen-

ten genannten Gruppen stellen außerdem für sich betrachtet, unabhängig von der Kombination, in der sie genannt sind, eine besonders bevorzugte Ausgestaltung des betreffenden Substituenten dar.

5 Tabelle 1

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L Chlor und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 2

- 10 Verbindungen der Formel I, in denen X Cyano, L Chlor und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 3

- 15 Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L Chlor und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 4

- 20 Verbindungen der Formel I, in denen X Methoxy, L Chlor und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 5

- 25 Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L Fluor und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

25 Tabelle 6

Verbindungen der Formel I, in denen X Cyano, L Fluor und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 7

- 30 Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L Fluor und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 8

- 35 Verbindungen der Formel I, in denen X Methoxy, L Fluor und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 9

- 40 Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L Brom und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 10

Verbindungen der Formel I, in denen X Cyano, L Brom und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

5 Tabelle 11

Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L Brom und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 12

10 Verbindungen der Formel I, in denen X Methoxy, L Brom und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle A

Nr.	R ¹	R ²
A-1	H	H
A-2	CH ₃	H
A-3	CH ₃	CH ₃
A-4	CH ₂ CH ₃	H
A-5	CH ₂ CH ₃	CH ₃
A-6	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃
A-7	CH ₂ CF ₃	H
A-8	CH ₂ CF ₃	CH ₃
A-9	CH ₂ CF ₃	CH ₂ CH ₃
A-10	CH ₂ CCl ₃	H
A-11	CH ₂ CCl ₃	CH ₃
A-12	CH ₂ CCl ₃	CH ₂ CH ₃
A-13	CH ₂ CH ₂ CH ₃	H
A-14	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₃
A-15	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃
A-16	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₃
A-17	CH(CH ₃) ₂	H
A-18	CH(CH ₃) ₂	CH ₃
A-19	CH(CH ₃) ₂	CH ₂ CH ₃
A-20	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	H
A-21	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₃
A-22	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃
A-23	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₃
A-24	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃

Nr.	R ¹	R ²
A-25	(±) CH(CH ₃)-CH ₂ CH ₃	H
A-26	(±) CH(CH ₃)-CH ₂ CH ₃	CH ₃
A-27	(±) CH(CH ₃)-CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃
A-28	(S) CH(CH ₃)-CH ₂ CH ₃	H
A-29	(S) CH(CH ₃)-CH ₂ CH ₃	CH ₃
A-30	(S) CH(CH ₃)-CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃
A-31	(R) CH(CH ₃)-CH ₂ CH ₃	H
A-32	(R) CH(CH ₃)-CH ₂ CH ₃	CH ₃
A-33	(R) CH(CH ₃)-CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃
A-34	(±) CH(CH ₃)-CH(CH ₃) ₂	H
A-35	(±) CH(CH ₃)-CH(CH ₃) ₂	CH ₃
A-36	(±) CH(CH ₃)-CH(CH ₃) ₂	CH ₂ CH ₃
A-37	(S) CH(CH ₃)-CH(CH ₃) ₂	H
A-38	(S) CH(CH ₃)-CH(CH ₃) ₂	CH ₃
A-39	(S) CH(CH ₃)-CH(CH ₃) ₂	CH ₂ CH ₃
A-40	(R) CH(CH ₃)-CH(CH ₃) ₂	H
A-41	(R) CH(CH ₃)-CH(CH ₃) ₂	CH ₃
A-42	(R) CH(CH ₃)-CH(CH ₃) ₂	CH ₂ CH ₃
A-43	(±) CH(CH ₃)-C(CH ₃) ₃	H
A-44	(±) CH(CH ₃)-C(CH ₃) ₃	CH ₃
A-45	(±) CH(CH ₃)-C(CH ₃) ₃	CH ₂ CH ₃
A-46	(S) CH(CH ₃)-C(CH ₃) ₃	H
A-47	(S) CH(CH ₃)-C(CH ₃) ₃	CH ₃
A-48	(S) CH(CH ₃)-C(CH ₃) ₃	CH ₂ CH ₃
A-49	(R) CH(CH ₃)-C(CH ₃) ₃	H
A-50	(R) CH(CH ₃)-C(CH ₃) ₃	CH ₃
A-51	(R) CH(CH ₃)-C(CH ₃) ₃	CH ₂ CH ₃
A-52	(±) CH(CH ₃)-CF ₃	H
A-53	(±) CH(CH ₃)-CF ₃	CH ₃
A-54	(±) CH(CH ₃)-CF ₃	CH ₂ CH ₃
A-55	(S) CH(CH ₃)-CF ₃	H
A-56	(S) CH(CH ₃)-CF ₃	CH ₃
A-57	(S) CH(CH ₃)-CF ₃	CH ₂ CH ₃
A-58	(R) CH(CH ₃)-CF ₃	H
A-59	(R) CH(CH ₃)-CF ₃	CH ₃
A-60	(R) CH(CH ₃)-CF ₃	CH ₂ CH ₃
A-61	(±) CH(CH ₃)-CCl ₃	H

Nr.	R ¹	R ²
A-62	(±) CH(CH ₃)-CCl ₃	CH ₃
A-63	(±) CH(CH ₃)-CCl ₃	CH ₂ CH ₃
A-64	(S) CH(CH ₃)-CCl ₃	H
A-65	(S) CH(CH ₃)-CCl ₃	CH ₃
A-66	(S) CH(CH ₃)-CCl ₃	CH ₂ CH ₃
A-67	(R) CH(CH ₃)-CCl ₃	H
A-68	(R) CH(CH ₃)-CCl ₃	CH ₃
A-69	(R) CH(CH ₃)-CCl ₃	CH ₂ CH ₃
A-70	CH ₂ CF ₂ CF ₃	H
A-71	CH ₂ CF ₂ CF ₃	CH ₃
A-72	CH ₂ CF ₂ CF ₃	CH ₂ CH ₃
A-73	CH ₂ (CF ₂) ₂ CF ₃	H
A-74	CH ₂ (CF ₂) ₂ CF ₃	CH ₃
A-75	CH ₂ (CF ₂) ₂ CF ₃	CH ₂ CH ₃
A-76	CH ₂ C(CH ₃)=CH ₂	H
A-77	CH ₂ C(CH ₃)=CH ₂	CH ₃
A-78	CH ₂ C(CH ₃)=CH ₂	CH ₂ CH ₃
A-79	CH ₂ CH=CH ₂	H
A-80	CH ₂ CH=CH ₂	CH ₃
A-81	CH ₂ CH=CH ₂	CH ₂ CH ₃
A-82	CH(CH ₃)CH=CH ₂	H
A-83	CH(CH ₃)CH=CH ₂	CH ₃
A-84	CH(CH ₃)CH=CH ₂	CH ₂ CH ₃
A-85	CH(CH ₃)C(CH ₃)=CH ₂	H
A-86	CH(CH ₃)C(CH ₃)=CH ₂	CH ₃
A-87	CH(CH ₃)C(CH ₃)=CH ₂	CH ₂ CH ₃
A-88	CH ₂ -C≡CH	H
A-89	CH ₂ -C≡CH	CH ₃
A-90	CH ₂ -C≡CH	CH ₂ CH ₃
A-91	Cyclopentyl	H
A-92	Cyclopentyl	CH ₃
A-93	Cyclopentyl	CH ₂ CH ₃
A-94	Cyclohexyl	H
A-95	Cyclohexyl	CH ₃
A-96	Cyclohexyl	CH ₂ CH ₃
A-97	CH ₂ -C ₆ H ₅	H
A-98	CH ₂ -C ₆ H ₅	CH ₃

Nr.	R ¹	R ²
A-99	CH ₂ -C ₆ H ₅	CH ₂ CH ₃
A-100		-(CH ₂) ₂ CH=CHCH ₂ -
A-101		-(CH ₂) ₂ C(CH ₃)=CHCH ₂ -
A-102		-CH(CH ₃)CH ₂ -CH=CHCH ₂ -
A-103		-(CH ₂) ₂ CH(CH ₃)(CH ₂) ₂ -
A-104		-(CH ₂) ₃ CHFCH ₂ -
A-105		-(CH ₂) ₂ CHF(CH ₂) ₂ -
A-106		-CH ₂ CHF(CH ₂) ₃ -
A-107		-(CH ₂) ₂ CH(CF ₃)(CH ₂) ₂ -
A-108		-(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ -
A-109		-(CH ₂) ₂ S(CH ₂) ₂ -
A-110		-(CH ₂) ₅ -
A-111		-(CH ₂) ₄ -
A-112		-CH ₂ CH=CHCH ₂ -
A-113		-CH(CH ₃)(CH ₂) ₃ -
A-114		-CH ₂ CH(CH ₃)(CH ₂) ₂ -
A-115		-CH(CH ₃)-(CH ₂) ₂ -CH(CH ₃)-
A-116		-CH(CH ₃)-(CH ₂) ₄ -
A-117		-CH ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₃ -
A-118		-(CH ₂)-CH(CH ₃)-CH ₂ -CH(CH ₃)-CH ₂ -
A-119		-CH(CH ₂ CH ₃)-(CH ₂) ₄ -
A-120		-(CH ₂) ₂ -CHOH-(CH ₂) ₂ -
A-121		-(CH ₂) ₆ -
A-122		-CH(CH ₃)-(CH ₂) ₅ -
A-123		-(CH ₂) ₂ -N(CH ₃)-(CH ₂) ₂ -
A-124		-N=CH-CH=CH-
A-125		-N=C(CH ₃)-CH=C(CH ₃)-
A-126		-N=C(CF ₃)-CH=C(CF ₃)-

- Die Verbindungen I eignen sich als Fungizide. Sie zeichnen sich aus durch eine hervorragende Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum von pflanzenpathogenen Pilzen, insbesondere aus der Klasse der *Ascomyceten*, *Deuteromyceten*, *Oomyceten* und *Basidiomyceten*. Sie sind zum Teil systemisch wirksam und können im Pflanzenschutz als Blatt- und Bodenfungizide eingesetzt werden.

- Besondere Bedeutung haben sie für die Bekämpfung einer Vielzahl von Pilzen an verschiedenen Kulturpflanzen wie Weizen, Roggen, Gerste, Hafer, Reis, Mais, Gras, Bananen, Baumwolle, Soja, Kaffee, Zuckerrohr, Wein, Obst- und Zierpflanzen und Gemüse.

sepflanzen wie Gurken, Bohnen, Tomaten, Kartoffeln und Kürbisgewächsen, sowie an den Samen dieser Pflanzen.

Speziell eignen sie sich zur Bekämpfung folgender Pflanzenkrankheiten:

- 5
 - *Alternaria*-Arten an Gemüse und Obst,
 - *Bipolaris*- und *Drechslera*-Arten an Getreide, Reis und Rasen,
 - *Blumeria graminis* (echter Mehltau) an Getreide,
 - *Botrytis cinerea* (Grauschimmel) an Erdbeeren, Gemüse, Zierpflanzen und Reben,
 - *Erysiphe cichoracearum* und *Sphaerotheca fuliginea* an Kürbisgewächsen,
- 10
 - *Fusarium*- und *Verticillium*-Arten an verschiedenen Pflanzen,
 - *Mycosphaerella*-Arten an Getreide, Bananen und Erdnüssen,
 - *Phytophthora infestans* an Kartoffeln und Tomaten,
 - *Plasmopara viticola* an Reben,
 - *Podosphaera leucotricha* an Äpfeln,
- 15
 - *Pseudocercospora herpotrichoides* an Weizen und Gerste,
 - *Pseudoperonospora*-Arten an Hopfen und Gurken,
 - *Puccinia*-Arten an Getreide,
 - *Pyricularia oryzae* an Reis,
 - *Rhizoctonia*-Arten an Baumwolle, Reis und Rasen,
- 20
 - *Septoria tritici* und *Stagonospora nodorum* an Weizen,
 - *Uncinula necator* an Reben,
 - *Ustilago*-Arten an Getreide und Zuckerrohr, sowie
 - *Venturia*-Arten (Schorf) an Äpfeln und Birnen.

- 25 Die Verbindungen I eignen sich außerdem zur Bekämpfung von Schadpilzen wie *Pae-
cilomyces variotii* im Materialschutz (z.B. Holz, Papier, Dispersionen für den Anstrich,
Fasern bzw. Gewebe) und im Vorratsschutz.

- 30 Die Verbindungen I werden angewendet, indem man die Pilze oder die vor Pilzbefall zu
schützenden Pflanzen, Saatgüter, Materialien oder den Erdboden mit einer fungizid
wirksamen Menge der Wirkstoffe behandelt. Die Anwendung kann sowohl vor als auch
nach der Infektion der Materialien, Pflanzen oder Samen durch die Pilze erfolgen.

- 35 Die fungiziden Mittel enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95, vorzugsweise zwi-
schen 0,5 und 90 Gew.-% Wirkstoff.

Die Aufwandmengen liegen bei der Anwendung im Pflanzenschutz je nach Art des
gewünschten Effektes zwischen 0,01 und 2,0 kg Wirkstoff pro ha.

Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Wirkstoffmengen von 1 bis 1000 g/100 kg Saatgut, vorzugsweise 1 bis 200 g/100 kg, insbesondere 5 bis 100 g/100 kg verwendet.

- 5 Bei der Anwendung im Material- bzw. Vorratsschutz richtet sich die Aufwandmenge an Wirkstoff nach der Art des Einsatzgebietes und des gewünschten Effekts. Übliche Aufwandmengen sind im Materialschutz beispielsweise 0,001 g bis 2 kg, vorzugsweise 0,005 g bis 1 kg Wirkstoff pro Kubikmeter behandelten Materials.
- 10 Die Verbindungen I können in die üblichen Formulierungen überführt werden, z.B. Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Stäube, Pulver, Pasten und Granulate. Die Anwendungsform richtet sich nach dem jeweiligen Verwendungszweck; sie soll in jedem Fall eine feine und gleichmäßige Verteilung der erfindungsgemäßen Verbindung gewährleisten.
- 15 Die Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Verstrecken des Wirkstoffs mit Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen, gewünschtenfalls unter Verwendung von Emulgiermitteln und Dispergiermitteln. Als Lösungsmittel / Hilfsstoffe kommen dafür im wesentlichen in Betracht:
- 20 - Wasser, aromatische Lösungsmittel (z.B. Solvesso Produkte, Xylol), Paraffine (z.B. Erdölfraktionen), Alkohole (z.B. Methanol, Butanol, Pentanol, Benzylalkohol), Ketone (z.B. Cyclohexanon, gamma-Butyrolacton), Pyrrolidone (NMP, NOP), Acetate (Glykoldiacetat), Glykole, Dimethylfettsäureamide, Fettsäuren und Fettsäureester. Grundsätzlich können auch Lösungsmittelgemische verwendet werden,
- 25 - Trägerstoffe wie natürliche Gesteinsmehle (z.B. Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide) und synthetische Gesteinsmehle (z.B. hochdisperse Kieselsäure, Silikate); Emulgiermittel wie nichtionogene und anionische Emulgatoren (z.B. Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, Alkylsulfonate und Arylsulfonate) und Dispergiermittel wie Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.
- 30
- 35 Als oberflächenaktive Stoffe kommen Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von Ligninsulfonsäure, Naphthalinsulfonsäure, Phenolsulfonsäure, Dibutyl-naphthalinsulfonsäure, Alkylarylsulfonate, Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Fettalkoholsulfate, Fettsäuren und sulfatierte Fettalkoholglykolether zum Einsatz, ferner Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und Naphthalinderivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäure mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylen-octylphenolether, ethoxyliertes Isooctylphenol, Octylphenol, Nonylphenol, Alkylphenolpolyglykolether, Tributylphenylpolyglykolether, Tristerylphenylpolyglykolether, Alkyl-

arylpolyetheralkohole, Alkohol- und Fettalkoholethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether, ethoxyliertes Polyoxypolypropylen, Laurylalkoholpolyglykoletheracetal, Sorbitester, Ligninsulfitaugen und Methylcellulose in Betracht.

- 5 Zur Herstellung von direkt versprühbaren Lösungen, Emulsionen, Pasten oder Öldis-
persionen kommen Mineralölfractionen von mittlerem bis hohem Siedepunkt, wie Kero-
sin oder Dieselöl, ferner Kohlenteeröle sowie Öle pflanzlichen oder tierischen Ur-
sprungs, aliphatische, cyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Toluol, Xy-
lol, Paraffin, Tetrahydronaphthalin, alkylierte Naphthaline oder deren Derivate, Metha-
10 nol, Ethanol, Propanol, Butanol, Cyclohexanol, Cyclohexanon, Isophoron, stark polare
Lösungsmittel, z.B. Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon oder Wasser in Betracht.

Pulver-, Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen
der wirksamen Substanzen mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.

- 15 Granulate, z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- und Homogengranulate, können durch
Bindung der Wirkstoffe an feste Trägerstoffe hergestellt werden. Feste Trägerstoffe
sind z.B. Mineralerden, wie Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Attaclay, Kalkstein,
Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsul-
20 fat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel, wie z.B. Ammoniumsulfat,
Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte, wie Ge-
treidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl, Cellulosepulver und andere fes-
te Trägerstoffe.

- 25 Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,01 und 95 Gew.-%, vorzugs-
weise zwischen 0,1 und 90 Gew.-% des Wirkstoffs. Die Wirkstoffe werden dabei in
einer Reinheit von 90% bis 100%, vorzugsweise 95% bis 100% (nach NMR-Spektrum)
eingesetzt.

- 30 Beispiele für Formulierungen sind: 1. Produkte zur Verdünnung in Wasser

A Wasserlösliche Konzentrate (SL)

- 10 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden in Wasser oder einem
wasserlöslichen Lösungsmittel gelöst. Alternativ werden Netzmittel oder andere Hilfs-
35 mittel zugefügt. Bei der Verdünnung in Wasser löst sich der Wirkstoff.

B Dispergierbare Konzentrate (DC)

- 20 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden in Cyclohexanon unter
Zusatz eines Dispergiermittels z.B. Polyvinylpyrrolidon gelöst. Bei Verdünnung in Was-
40 ser ergibt sich eine Dispersion.

C Emulgierbare Konzentrate (EC)

- 15 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden in Xylol unter Zusatz von Ca-Dodecylbenzolsulfonat und Ricinusölethoxylat (jeweils 5 %) gelöst. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine Emulsion.

D Emulsionen (EW, EO)

- 40 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden in Xylol unter Zusatz von Ca-Dodecylbenzolsulfonat und Ricinusölethoxylat (jeweils 5 %) gelöst. Diese Mischung wird mittels einer Emulgiermaschine (Ultraturax) in Wasser eingebracht und zu einer homogenen Emulsion gebracht. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine Emulsion.

E Suspensionen (SC, OD)

- 20 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden unter Zusatz von Dispergier- und Netzmitteln und Wasser oder einem organischen Lösungsmittel in einer Rührwerkskugelmühle zu einer feinen Wirkstoffsuspension zerkleinert. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine stabile Suspension des Wirkstoffs.

F Wasserdispergierbare und wasserlösliche Granulate (WG, SG)

- 50 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden unter Zusatz von Dispergier- und Netzmitteln fein gemahlen und mittels technischer Geräte (z.B. Extrusion, Sprühturm, Wirbelschicht) als wasserdispergierbare oder wasserlösliche Granulate hergestellt. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine stabile Dispersion oder Lösung des Wirkstoffs.

G Wasserdispergierbare und wasserlösliche Pulver (WP, SP)

- 75 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden unter Zusatz von Dispergier- und Netzmitteln sowie Kieselsäuregel in einer Rotor-Strator Mühle vermahlen. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine stabile Dispersion oder Lösung des Wirkstoffs.

2. Produkte für die Direktapplikation**H Stäube (DP)**

- 5 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden fein gemahlen und mit 95 % feinteiligem Kaolin innig vermischt. Man erhält dadurch ein Stäubemittel.

I Granulate (GR, FG, GG, MG)

- 0.5 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden fein gemahlen und mit

95.5 % Trägerstoffe verbunden. Gängige Verfahren sind dabei die Extrusion, die Sprühtrocknung oder die Wirbelschicht. Man erhält dadurch ein Granulat für die Direktapplikation.

5 J ULV- Lösungen (UL)

10 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden in einem organischen Lösungsmittel z.B. Xylol gelöst. Dadurch erhält man ein Produkt für die Direktapplikation.

- 10 Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus bereiteten Anwendungsformen, z.B. in Form von direkt versprühbaren Lösungen, Pulvern, Suspensionen oder Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubemitteln, Streumitteln, Granulaten durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen angewendet werden. Die Anwendungsformen richten sich ganz nach den Verwendungszwecken; sie sollten in jedem Fall möglichst die feinste Verteilung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe gewährleisten.

- 20 Wässrige Anwendungsformen können aus Emulsionskonzentraten, Pasten oder netzbaren Pulvern (Spritzpulver, Öldispersionen) durch Zusatz von Wasser bereiteten werden. Zur Herstellung von Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen können die Substanzen als solche oder in einem Öl oder Lösungsmittel gelöst, mittels Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel in Wasser homogenisiert werden. Es können aber auch aus wirksamer Substanz Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel und eventuell Lösungsmittel oder Öl bestehende Konzentrate hergestellt werden, die zur Verdünnung mit Wasser geeignet sind.

- 25 Die Wirkstoffkonzentrationen in den anwendungsfertigen Zubereitungen können in größeren Bereichen variiert werden. Im allgemeinen liegen sie zwischen 0,0001 und 10%, vorzugsweise zwischen 0,01 und 1%.

30

Die Wirkstoffe können auch mit gutem Erfolg im Ultra-Low-Volume-Verfahren (ULV) verwendet werden, wobei es möglich ist, Formulierungen mit mehr als 95 Gew.-% Wirkstoff oder sogar den Wirkstoff ohne Zusätze auszubringen.

- 35 Zu den Wirkstoffen können Öle verschiedenen Typs, Netzmittel, Adjuvants, Herbizide, Fungizide, andere Schädlingsbekämpfungsmittel, Bakterizide, gegebenenfalls auch erst unmittelbar vor der Anwendung (Tankmix), zugesetzt werden. Diese Mittel können zu den erfindungsgemäßen Mitteln im Gewichtsverhältnis 1:10 bis 10:1 zugemischt werden.

40

Die erfindungsgemäßen Mittel können in der Anwendungsform als Fungizide auch zusammen mit anderen Wirkstoffen vorliegen, der z.B. mit Herbiziden, Insektiziden, Wachstumsregulatoren, Fungiziden oder auch mit Düngemitteln. Beim Vermischen der Verbindungen I bzw. der sie enthaltenden Mittel in der Anwendungsform als Fungizide mit anderen Fungiziden erhält man in vielen Fällen eine Vergrößerung des fungiziden Wirkungsspektrums.

Die folgende Liste von Fungiziden, mit denen die erfindungsgemäßen Verbindungen gemeinsam angewendet werden können, soll die Kombinationsmöglichkeiten erläutern, nicht aber einschränken:

- Acylalanine wie Benalaxyl, Metalaxyl, Ofurace, Oxadixyl;
- Aminderivate wie Aldimorph, Dodine, Dodemorph, Fenpropimorph, Fenpropidin, Guazatine, Iminoctadine, Spiroxamin, Tridemorph;
- Anilinopyrimidine wie Pyrimethanil, Mepanipyrim oder Cyrodinyl;
- Antibiotika wie Cycloheximid, Griseofulvin, Kasugamycin, Natamycin, Polyoxin oder Streptomycin;
- Azole wie Bitertanol, Bromoconazol, Cyproconazol, Difenoconazole, Dinitroconazol, Epoxiconazol, Fenbuconazol, Fluquiconazol, Flusilazol, Flutriafol, Hexaconazol, Imazalil, Metconazol, Myclobutanil, Penconazol, Propiconazol, Prochloraz, Prothioconazol, Tebuconazol, Triadimefon, Triadimenol, Triflumizol, Triticonazol;
- Dicarboximide wie Iprodion, Myclozolin, Procymidon, Vinclozolin;
- Dithiocarbamate wie Ferbam, Nabam, Maneb, Mancozeb, Metam, Metiram, Propineb, Polycarbamat, Thiram, Ziram, Zineb;
- Heterocyclische Verbindungen wie Anilazin, Benomyl, Boscalid, Carbendazim, Carboxin, Oxycarboxin, Cyazofamid, Dazomet, Dithianon, Famoxadon, Fenamidon, Fenarimol, Fuberidazol, Flutolanil, Furametpyr, Isoprothiolan, Mepronil, Nuarimol, Probenazol, Proquinazid, Pyrifenox, Pyroquilon, Quinoxifen, Silthiofam, Thiabendazol, Thifluzamid, Thiophanat-methyl, Tiadinil, Tricyclazol, Triforine;
- Kupferfungizide wie Bordeaux Brühe, Kupferacetat, Kupferoxychlorid, basisches Kupfersulfat;
- Nitrophenylderivate, wie Binapacryl, Dinocap, Dinobuton, Nitrophthal-isopropyl;
- Phenylpyrrole wie Fenpiclonil oder Fludioxonil;
- Schwefel;
- Sonstige Fungizide wie Acibenzolar-S-methyl, Benthiavalicarb, Carpropamid, Chlorothalonil, Cyflufenamid, Cymoxanil, Dazomet, Diclomezin, Diclocymet, Diethofencarb, Edifenphos, Ethaboxam, Fenhexamid, Fentin-Acetat, Fenoxanil, Ferimzone, Fluazinam, Fosetyl, Fosetyl-Aluminium, Iprovalicarb, Hexachlorbenzol, Metrafenon, Pencycuron, Propamocarb, Phthalid, Toloclofos-methyl, Quintozene, Zoxamid;

- Strobilurine wie Azoxystrobin, Dimoxystrobin, Fluoxastrobin, Kresoxim-methyl, Metominostrobin, Orysastrobin, Picoxystrobin, Pyraclostrobin oder Trifloxystrobin;
- Sulfensäurederivate wie Captafol, Captan, Dichlofluanid, Folpet, Tolyfluanid;
- Zimtsäureamide und Analoge wie Dimethomorph, Flumetover oder Flumorph.

5

Synthesebeispiele

Die in den nachstehenden Synthesebeispielen wiedergegebenen Vorschriften wurden unter entsprechender Abwandlung der Ausgangsverbindungen zur Gewinnung weiterer Verbindungen I benutzt. Die so erhaltenen Verbindungen sind in der anschließenden Tabelle mit physikalischen Angaben aufgeführt.

10

Beispiel 1: Herstellung von 2-Chlor-5-fluorphenylmalonsäurediethylester

15

Eine Suspension von Natriumhydrid (0,51 mol) in 140 ml 1,4-Dioxan wurde bei etwa 60°C während 2 Std. mit Malonsäurediethylester (0,49 mol) versetzt. Nach weiteren 10 min Rühren wurden 0,05 mol CuBr zugesetzt. Nach 15 min wurden 0,25 mol 2-Chlor-5-fluorbrombenzol in 10 ml Dioxan zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde etwa 14 Std. bei 100 °C gehalten, dann bei etwa 15°C langsam mit 35 ml 12N Salzsäure versetzt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, das Filtrat mit Diethylether extrahiert. Nach Phasentrennung wurde die organische Phase getrocknet, dann vom Lösungsmittel befreit. Es blieben 42 g der Titelverbindung zurück.

20

Beispiel 2: Herstellung von

25

5,7-Dihydroxy-6-(2-chlor-5-fluorphenylphenyl)-[1,2,4]-triazolo[1,5-a]-pyrimidin

30

Eine Mischung von 12 g 3-Amino-1,2,4-triazol, 0,17 mol des Esters aus Beispiel 1 und 50 ml Tributylamin (50 ml) wurde etwa sechs Std. bei 180°C gerührt. Bei etwa 70°C wurde eine Lösung von 21 g NaOH in 200 ml Wasser zugegeben und die Mischung weiter 30 min gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether extrahiert. Aus der wässrigen Phase fiel nach Ansäuern mit konz. Salzsäure das Produkt aus. Durch Filtration wurden 33 g der Titelverbindung erhalten.

35

Beispiel 3: Herstellung von

5,7-Dichlor-6-(2-chlor-5-fluorphenyl)-[1,2,4]-triazolo[1,5-a]-pyrimidin

Eine Mischung von 30 g des Triazolopyrimidins aus Beispiel 2 und 50 ml POCl₃ wurde für acht Std. refluxiert, dabei destillierte etwas POCl₃ ab. Der Rückstand wurde in eine CH₂Cl₂-Wasser-Mischung gegeben, die organische Phase abgetrennt, gewaschen und

getrocknet, dann vom Lösungsmittel befreit. Es wurden 27 g der Titelverbindung vom Fp. 137°C erhalten.

- Beispiel 4: Herstellung von 5-Chlor-6-(2-chlor-5-fluorphenyl)-7-but-2-ylamino-[1,2,4]-triazolo[1,5-a]pyrimidin [I-3]

- Eine Lösung von 1,5 mmol des Produkts aus Bsp. 3 in 10 ml Dichlormethan wurde unter Rühren mit einer Lösung von 1,5 mmol 2-Butylamin, 1,5 mmol Triethylamin in 10 ml Dichlormethan versetzt. Die Reaktionsmischung wurde etwa 16 Std. bei 20 bis 25°C gerührt, dann mit verd. Salzsäure gewaschen. Die organische Phase wurde abgetrennt, getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Nach Chromatographie an Kieselgel wurden 35 mg der Titelverbindung vom Fp. 171 erhalten.

Tabelle I – Verbindungen der Formel I

Nr.	R ¹	R ²	L	X	Phys. Daten (¹ H-NMR [δ ppm]; Fp. [°C])
I-1	CH ₂ C(CH ₃)=CH ₂	CH ₂ CH ₃	F	Cl	133
I-2	-(CH ₂) ₂ CH(CH ₃)(CH ₂) ₂ -		F	Cl	188
I-3	(±) CH(CH ₃)-CH ₂ CH ₃	H	F	Cl	171
I-4	(S) CH(CH ₃)-CH ₂ CH ₃	H	F	Cl	168
I-5	(R) CH(CH ₃)-CH ₂ CH ₃	H	F	Cl	168
I-6	(±) CH(CH ₃)-CH(CH ₃) ₂	H	F	Cl	111
I-7	(S) CH(CH ₃)-CH(CH ₃) ₂	H	F	Cl	109
I-8	(R) CH(CH ₃)-CH(CH ₃) ₂	H	F	Cl	109
I-9	(±) CH(CH ₃)-C(CH ₃) ₃	H	F	Cl	178
I-10	(S) CH(CH ₃)-C(CH ₃) ₃	H	F	Cl	173
I-11	(R) CH(CH ₃)-C(CH ₃) ₃	H	F	Cl	173
I-12	(±) CH(CH ₃)-CF ₃	H	F	Cl	155
I-13	(S) CH(CH ₃)-CF ₃	H	F	Cl	157
I-14	(R) CH(CH ₃)-CF ₃	H	F	Cl	157
I-15	CH ₂ CF ₃	H	F	Cl	175

Beispiele für die Wirkung gegen Schadpilze

- Die fungizide Wirkung der Verbindungen der Formel I ließ sich durch die folgenden Versuche zeigen:

Die Wirkstoffe wurden als eine Stammlösung aufbereitet mit 0,25 Gew.-% Wirkstoff in Aceton oder DMSO. Dieser Lösung wurde 1 Gew.-% Emulgator Uniperol® EL (Netzmittel mit Emulgier- und Dispergierwirkung auf der Basis ethoxylierter Alkylphenole) zugesetzt und entsprechend der gewünschten Konzentration mit Wasser verdünnt.

5

Anwendungsbeispiel 1: Wirksamkeit gegen die Dürffleckenkrankheit der Tomate verursacht durch *Alternaria solani*

10

Blätter von Topfpflanzen der Sorte "Goldene Prinzessin" wurden mit einer wässrigen Suspension in der unten angegebenen Wirkstoffkonzentration bis zur Tropfnässe besprüht. Am folgenden Tag wurden die Blätter mit einer wässrigen Sporenaufschwemmung von *Alternaria solani* in 2 % Biomalzlösung mit einer Dichte von $0,17 \times 10^8$ Sporen/ml infiziert. Anschließend wurden die Pflanzen in einer wasserdampf-gesättigten Kammer bei Temperaturen zwischen 20 und 22°C aufgestellt. Nach 5 Tagen hatte sich

15

die Krankheit auf den unbehandelten, jedoch infizierten Kontrollpflanzen so stark entwickelt, dass der Befall visuell in % ermittelt werden konnte.

20

In diesem Test zeigten die mit 63 ppm der Verbindungen I-3, I-13, bzw. I-15 behandelten Pflanzen maximal 5 % Befall, während die unbehandelten Pflanzen zu 80 % befallen waren.

Anwendungsbeispiel 2: Kurative Wirksamkeit gegen Weizenbraunrost verursacht durch *Puccinia recondita*

25

Blätter von in Töpfen gewachsenen Weizensämlingen der Sorte "Kanzler" wurden mit einer Sporensuspension des Braunrostes (*Puccinia recondita*) inokuliert. Danach wurden die Töpfe für 24 Stunden in eine Kammer mit hoher Luftfeuchtigkeit (90 bis 95 %) und 20 bis 22° C gestellt. Während dieser Zeit keimten die Sporen aus und die Keimschläuche drangen in das Blattgewebe ein. Die infizierten Pflanzen wurden am nächsten Tag mit einer wässrigen Suspension in der unten angegebenen Wirkstoffkonzentration bis zur Tropfnässe besprüht. Die Suspension oder Emulsion wurde wie oben beschrieben hergestellt. Nach dem Antrocknen des Spritzbelages wurden die Versuchspflanzen im Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 20 und 22° C und 65 bis 70 % relativer Luftfeuchte für 7 Tage kultiviert. Dann wurde das Ausmaß der Rostpilzentwicklung auf

30

35

den Blättern ermittelt.

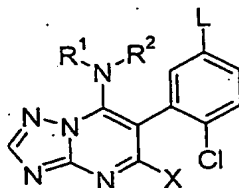
In diesem Test zeigten die mit 63 ppm der Verbindungen I-3, I-13, bzw. I-15 behandelten Pflanzen maximal 10 % Befall, während die unbehandelten Pflanzen zu 85 % befallen waren.

6-(2-Chlor-5-halogenphenyl)-Triazolopyrimidine, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Bekämpfung von Schadpilzen sowie sie enthaltende Mittel

Zusammenfassung

5

Substituierte Triazolopyrimidine der Formel I



in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

10

R^1 , R^2 Wasserstoff, Alkyl, Halogenalkyl, Cycloalkyl, Halogenocycloalkyl, Alkenyl, Halogenalkenyl, Cycloalkenyl, Halogenocycloalkenyl, Alkynyl, Halogenalkynyl oder Phenyl, Naphthyl, oder ein fünf- oder sechsgliedriger gesättigter, partiell ungesättigter oder aromatischer Heterocyclus, enthaltend ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe O, N oder S,

15

R^1 und R^2 können auch zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, ein fünf- oder sechsgliedriges Heterocyclyl oder Heteroaryl bilden, welches über N gebunden ist und ein bis drei weitere Heteroatome aus der Gruppe O, N und S als Ringglied enthalten und gemäß der Beschreibung substituiert ist;

20

L Fluor, Chlor oder Brom; und

X Halogen, Cyano, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy oder Halogenalkoxy;

25

Verfahren und Zwischenprodukte zur Herstellung dieser Verbindungen, sie enthaltende Mittel sowie ihre Verwendung zur Bekämpfung von pflanzenpathogenen Schadpilzen.